

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 195 49 147 A 1

(51) Int. Cl. 8:

G 01 N 27/403

F 01 N 9/00

F 02 D 41/14

(71) Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE

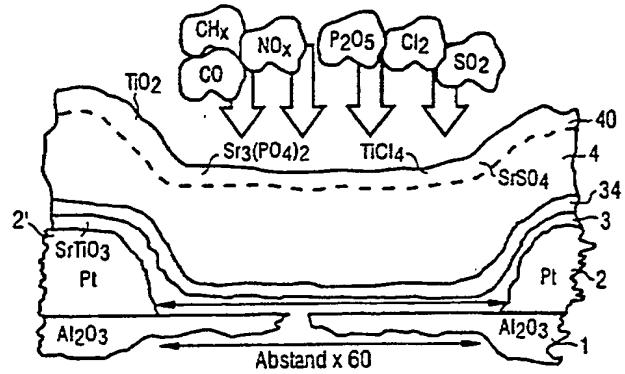
(72) Erfinder:

Hacker, Birgitta, Dr., 80333 München, DE; Leiderer, Hermann, Dr., 93086 Wörth, DE; Hahn, Dieter, Dipl.-Phys., 92421 Schwandorf, DE; Lemire, Bertrand, Dr., 93055 Regensburg, DE; Kornely, Susanne, Dipl.-Min., 80689 München, DE; Meixner, Hans, Prof. Dr., 85540 Haar, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Gassensor

(57) Um das aus einem Titanat bestehende Sensorelement schneller λ -Sonden vor den im Abgas enthaltenen Chlor-, Phosphor- und Schwefelverbindungen zu schützen, wurde angeregt, die sauerstoffempfindlichen Sensorbereiche mit einer porösen SrTiO_3 -Schicht abzudecken. Trotz ihrer hohen Lebensdauer kommen entsprechende λ -Sonden bisher nicht zum Einsatz, da deren Ausgangssignal aufgrund der Kontamination der Schutzschicht eine zu große Drift zeigt. Eine poröse Al_2O_3 -Dickschicht (34) deckt die durch zwei Pt-Elektroden (2, 2') kontaktierte, auf einem Al_2O_3 -Substrat (1) abgeschiedene SrTiO_3 -Schicht (3) des vorgeschlagenen Sauerstoffsensors ab. Die elektrisch isolierende Al_2O_3 -Schicht (34) trägt die dem Abgas ausgesetzte und vorzugsweise ebenfalls aus SrTiO_3 bestehende Schutzschicht (4). Dieser Aufbau gewährleistet, daß das den Sauerstoffpartialdruck präsentierende Ausgangssignal des Sensors nur noch vom Widerstand bzw. Leitwert der nicht kontaminierten SrTiO_2 -Sensorschicht (3) abhängt.



DE 195 49 147 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 97 702 027/270

7/24

Beschreibung

Zeichnungen

Abgassensoren sind in der Regel einem mehrere reaktive Komponenten enthaltenden Gasgemisch ausgesetzt. Besteht das gasempfindliche Element aus einem Metalloxid, so nutzt man die üblicherweise bei höheren Temperaturen ablaufenden reversiblen Wechselwirkungen (Volumenreaktionen, Adsorptions- und Desorptionsprozesse) des Sensormaterials mit dem Zielgas, um dessen Konzentration bzw. Partialdruck zu messen. Häufig wechselwirkt das Metalloxid aber auch noch mit anderen Komponenten des Gasgemisches. Hierbei kann es sich insbesondere um chemische Reaktionen handeln, welche letztendlich zur Zerstörung der nur wenige μm dicken Sensorschicht führen bzw. deren Eigenschaften in irreversibler Weise ändern können. Um die geforderte hohe Lebensdauer und Zuverlässigkeit der Gassensoren zu gewährleisten, müssen solche Reaktionen unbedingt vermieden werden. Lösen lässt sich dieses Problem beispielsweise durch Abdecken der gasempfindlichen Sensorbereiche mit einer porösen Schutzschicht, deren Material die das Metalloxid schädigenden Stoffe chemisch bindet.

Stand der Technik

Der aus [1] bekannte, in Fig. 1 im Querschnitt dargestellte Sauerstoffsensor einer schnellen λ -Sonde besteht im wesentlichen aus den beiden auf einem Al_2O_3 -Substrat 1 angeordneten Kammelektroden 2/2', der sauerstoffempfindlichen SrTiO_3 -Schicht 3 und einer porösen SrTiO_3 -Schutzschicht 4. Die die sauerstoffempfindlichen Sensorbereiche vollständig abdeckende Schutzschicht 4 ist dem Abgas eines Verbrennungsmotors ausgesetzt. Neben Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (CH_x) enthält das Abgas aufgrund des Abriebs und der dem Kraftstoff bzw. Motoröl zugesetzten Additive unter anderem auch SiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Cl_2 und SO_2 . Die gasförmigen Verbindungen reagieren mit dem Strontium (Sr) und dem Titan (Ti) der Schutzschicht 4 beispielsweise zu TiO_2 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, TiCl_4 und SrSO_4 und gelangen daher nicht zur sensiven Schicht 3. Außerdem fängt die Schutzschicht 4 die SiO_2 -, MnO_2 - und Fe_2O_3 -Partikel ab. Die SrTiO_3 -Schutzschicht 4 verlängert die Lebensdauer des bekannten Sauerstoffsensors erheblich. Von Nachteil ist allerdings die beobachtete Drift des Sensorsignals im Langzeitbetrieb.

Gegenstand/Vorteile der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Sensor, den man einem aggressive Komponenten enthaltenden Gasgemisch längere Zeit ohne Schaden zu nehmen aussetzen kann und dessen Ausgangssignal auch im Langzeitbetrieb nur eine vernachlässigbar kleine Drift zeigt. Ein Gassensor mit den in Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen besitzt diese Eigenschaften. Die abhängigen Ansprüche betreffen Weiterbildungen und Ausgestaltungen des Sensors.

Die Erfindung ermöglicht beispielsweise den Bau einer schnellen λ -Sonde zur zylinderverselektiven Regelung der Luftzahl. Das Ausgangssignal der λ -Sonde hängt nur noch vom Widerstand bzw. Leitwert der durch Elektroden kontaktierten sauerstoffempfindlichen Sensorschicht ab. Es wird nicht mehr von der Kontamination und dem allmählichen Abbau der dem Abgas ausgesetzten Schutzschicht des Sensors beeinflusst.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- 5 Fig. 1 den bekannten Sauerstoffsensor im Querschnitt;
- Fig. 2 den erfundungsgemäßen Sauerstoffsensor im Querschnitt;
- 10 Fig. 3 die Struktur und Abfolge der Schichten im erfundungsgemäßen Sauerstoffsensor;
- Fig. 4 die Kennlinien eines Sauerstoffsensors ohne Schutzschicht und des erfundungsgemäßen Sauerstoffsensors;
- 15 Fig. 5 die Kennlinie einer Ta-dotierten SrTiO_3 -Sensorschicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung

Aufbau eines Sauerstoffsensors

Wie der aus [1] bekannte Sauerstoffsensor besitzt auch der in den Fig. 2 und 3 im Querschnitt dargestellte Sensor zwei auf einem Al_2O_3 - oder BeO -Substrat 1 angeordnete, beispielsweise aus Platin bestehende Kammelektroden 2, 2'. Als sauerstoffempfindliches Element dient eine die Kammelektroden 2/2' leitend verbindende Schicht 3 aus Strontiumtitannat (SrTiO_3). Die etwa $1 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ dicke Schicht 3 kann man durch Aufsputtern, Siebdrucken oder Anwendung eines CVD-Verfahrens erzeugen. Auf ihr ist eine elektrisch isolierende, poröse Schicht 34 abgeschieden. Die vorzugsweise aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Magnesiumoxid (MgO) oder porösem Siliziumoxid (SiO_2) bestehende, etwa $3 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ dicke Schicht 34 wird mittels Siebdruck oder durch Anwendung eines anderen Verfahrens der Dickschichttechnologie hergestellt. Sie trägt die dem Abgas ausgesetzte, etwa $5 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ dicke siebgedruckte Schutzschicht 4. Im einfachsten Fall fertigt man die poröse Schutzschicht 4 und die sauerstoffsensitive Schicht 3 aus demselben Material. Die Schutzschicht 4 besteht also insbesondere aus Strontiumtitannat (SrTiO_3), wobei das SrTiO_3 gegebenenfalls noch Zusätze wie beispielsweise Ca oder Mg enthalten kann. In Frage kommen aber auch temperaturbeständige, auf der Isolatorschicht 34 haftende Materialien, welche sich hinsichtlich der Reaktion mit den im Abgas vorhandenen Schadstoffen chemisch ähnlich verhalten wie das Sauerstoffempfindliche Titanat. Zu nennen sind hier beispielsweise Bariumtitannat (BaTiO_3) und Calciumtitannat (CaTiO_3).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die den Kammelektroden 2/2' zugeordneten Anschlüsseleitungen, deren Passivierung, der Temperaturfühler, die als Heizelemente dienenden Pt-Widerstandsschichten und das den Sensor aufnehmende Gehäuse nicht dargestellt. Eine Beschreibung dieser Komponenten findet sich in [1] (siehe hier insbesondere die Fig. 2 bis 4 und den zugehörigen Beschreibungsteil in Spalte 2, Zeile 30 ff.).

Der kontaminierte Bereich der Schutzschicht 4 ist in Fig. 2 mit 40 bezeichnet. Hier lagern sich die durch Reaktion des Titan und des Strontiums mit den Abgaskomponenten P_2O_5 , Cl_2 und SO_2 entstehenden Produkte TiO_2 , TiCl_4 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und SrSO_4 ab, wobei sich die Zusammensetzung und Dicke der kontaminierten Schicht 40 auch als Folge der Verunreinigung durch Fe_2O_3 , SiO_2 - und MnO_2 -Partikel ständig ändert. Im bekannten Sensor führt dieser Effekt zu einer Drift seines Ausgangssignals, da der gemessene Sensorwiderstand R_{total}

bzw. Leitwert $1/R_{\text{total}}$ gemäß Gleichung (1) (Reihenwiderstände sind nicht berücksichtigt) auch vom Widerstand bzw. Leitwert der kontaminierten Schicht 40 abhängt.

$$\frac{1}{R_{\text{total}}} = \frac{1}{R_{\text{Schutzschicht}}} + \frac{1}{R_{\text{kontam.Schicht}}} + \frac{1}{R_{\text{Sensorschicht}}} \quad (1)$$

Die Kontamination und der Abbau der Schutzschicht 4 beeinflussen das Ausgangssignal des erfundungsgemäßen Sensors hingegen nicht. Hier sorgt die Al_2O_3 -Schicht 34 für eine elektrische Isolation der von den Kammelektroden 2/2' kontaktierten Schicht 3, so daß der gemessene Leitwert $1/R_{\text{total}}$ nur noch eine Funktion $f(p_{\text{O}_2})$ des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} ist (s. 15 Gleichung (2)).

$$\frac{1}{R_{\text{total}}} = \frac{1}{R_{\text{Sensorschicht}}} = f(p_{\text{O}_2}) \quad (2)$$

Die Fig. 4 zeigt die Kennlinien eines SrTiO_3 -Sensors 20 ohne Schutzschicht und des erfundungsgemäßen Sauerstoffsensors. Dargestellt ist die Leitfähigkeit der Sensoren in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, wobei die Sensortemperatur jeweils $T = 900^\circ\text{C}$ betrug. Quadrate symbolisieren die Meßwerte der SrTiO_3 -Schicht, 25 Dreiecke die Meßwerte des Sensors gemäß Fig. 2. Man erkennt, daß die aus der Isolatorschicht 34 und der Schutzschicht 4 bestehende Struktur die Sensorkennlinie nicht verändert.

Sauerstoffsensor mit eindeutiger Kennlinie

Um auch bei hohen Sauerstoffkonzentrationen noch eine eindeutige Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Partialdruck zu erhalten, wird die SrTiO_3 -Schicht 3 mit 35 einem Donator (Ta, La, W, Nb) dotiert. Als Folge dieser Dotierung bleibt das O_2 -sensitive Material innerhalb des interessierenden Meßbereichs immer n-leitend und die Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck stetig ab. In Fig. 5 ist die entsprechende Kennlinie einer Ta-dotierten SrTiO_3 -Schicht dargestellt (Sensortemperatur: $T = 900^\circ\text{C}$). Die Ta-Konzentration beträgt etwa 0,1% – 1%. Ein für alle auftretenden O_2 -Partialdrücke n-leitendes Sensormaterial (z. B. CeO_2) bedarf demgegenüber keiner Dotierung. 45

Falls man den oben beschriebenen Sauerstoffsensor als schnelle λ -Sonde einsetzen will, sollte sein Signalhub (Ausgangssignal in mageren Abgasgemischen/Ausgangssignal in fetten Abgasgemischen) möglichst groß sein. Dies läßt sich durch Versehen der isolierenden Zwischenschicht 34 und/oder der Schutzschicht 4 mit einem Katalysator (Pt, Rh oder Mischungen dieser Stoffe) erreichen. Den Katalysator kann man beispielsweise naß-chemisch aufbringen (Imprägnieren mit H_2PtCl_6 /Tempern), aufputtern oder aufdampfen. Er bewirkt eine Ausreaktion des zu messenden Gasgemisches, bevor es die Sensorschicht 3 erreicht. Da der Sensor dann sehr hohe Sauerstoffpartialdrücke detektieren muß, verwendet man vorteilhafterweise Ta-dotiertes SrTiO_3 als Sensormaterial. In Frage kommen aber auch andere, im relevanten O_2 -Partialdruckbereich n-leitende Metalloxide wie CeO_2 . 55

Ausgestaltungen und Weiterbildungen

Die Erfindung ist nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. Sie findet in allen Bereichen der Gassensorik Anwendung, wo eine elektrische Ent-

kopplung eines Sensorelements von einer Deck-, Schutz- oder Opferschicht erforderlich oder wünschenswert ist. So läßt sich der oben beschriebene Schichtenaufbau (Sensorelement-Isolator-Deckschicht) beispielsweise auch in anderen Sauerstoffsensoren (Metalloxid: BaTiO_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , WO_3), Sonden zur Überwachung der Katalysatorkontrolle (Metalloxid: SrTiO_3 , BaTiO_3 , TiO_2 , Ga_2O_3), Sonden zur Stickoxiddetektion (Metalloxid: AlVO_4 , FeVO_4), Ammoniaksensoren (Metalloxid: WO_3 , AlVO_4 , FeVO_4) und anderen, Abgasen ausgesetzten Sensoren verwirklichen. Die Schutzschicht 4 selbst kann hierbei auch aus mehreren, jeweils andere Schadstoffe chemisch bindenden Schichten bestehen.

Literatur

[1] DE 43 39 737 C1

Patentansprüche

1. Gassensor mit einem Sensorelement (3), dessen elektrischer Widerstand bzw. Leitwert vom Partialdruck eines nachzuweisenden Gases abhängt, einem das Sensorelement (3) kontaktierenden Elektrodensystem (2, 2') und einer einem Gasgemisch ausgesetzten porösen ersten Schicht (4), wobei die erste Schicht (4) aus einem Material besteht, das eine das Sensorelement (3) schädigende Komponente des Gasgemisches chemisch bindet, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (4) auf einer zumindest die gasempfindlichen Bereiche des Sensorelements (3) abdeckenden, porösen, elektrisch isolierenden zweiten Schicht (34) angeordnet ist.
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und /oder die zweite Schicht (4, 34) mit einem Katalysator versehen sind.
3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (34) aus Al_2O_3 , MgO oder SiO_2 besteht.
4. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (3) und die erste Schicht (4) aus demselben Material bestehen.
5. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (3) aus einem halbleitenden Metalloxid besteht.
6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (3) aus einem mit einem Donator dotierten Metalloxid besteht.
7. Gassensor nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (3) aus SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , CeO_2 , TiO_2 , Ga_2O_3 , WO_3 , AlVO_4 oder FeVO_4 besteht.
8. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (4) unmittelbar auf der das Sensorelement (3) vollständig abdeckenden zweiten Schicht (34) angeordnet ist.
9. Verwendung eines Gassensors nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Abgas einer Brennkraftmaschine oder zur zylinderselektiven Regelung der Luftzahl λ .

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

FIG 1

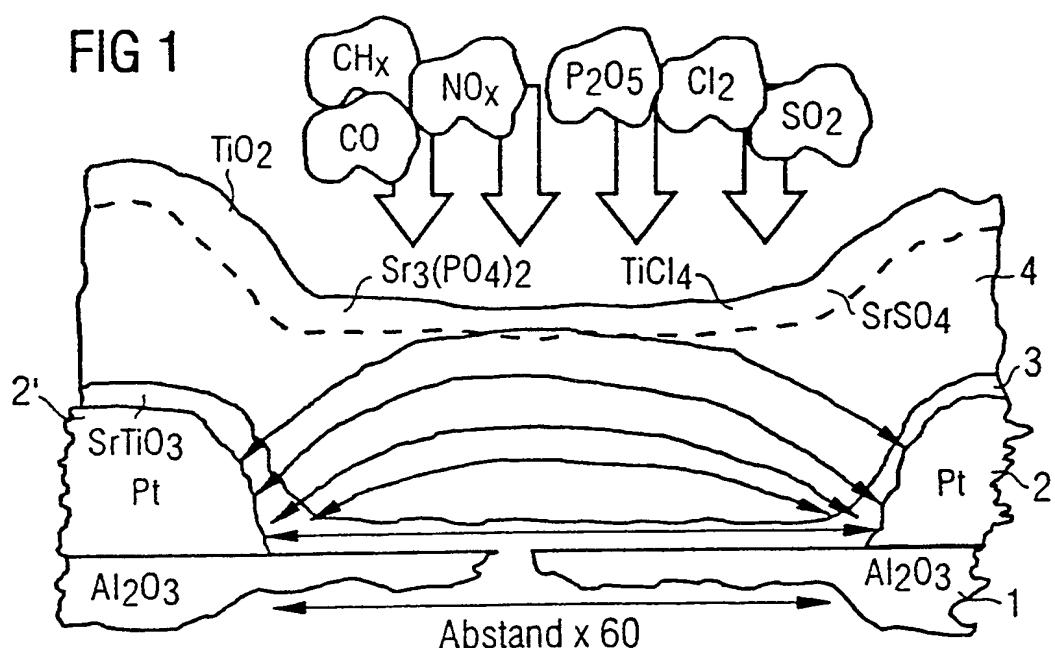


FIG 2

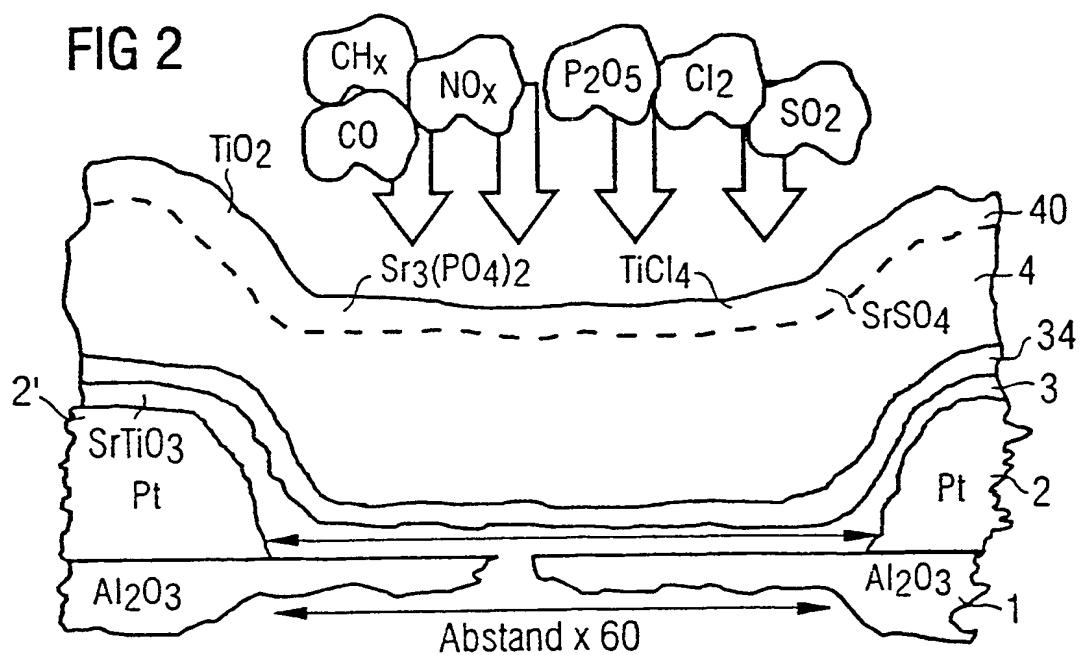


FIG 3



